



TITLE:

ビニル化合物の液相ラジカル重合  
反応その他に関する研究(  
Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

周, 廣福

---

CITATION:

周, 廣福. ビニル化合物の液相ラジカル重合反応その他に関する研究. 京都大学, 1967, 工学博士

ISSUE DATE:

1967-01-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212081>

RIGHT:

氏 名	周 廣 福 しゅう こう ふく
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第134号
学位授与の日付	昭 和 42 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	ビニル化合物の液相ラジカル重合反応その他に関する研究

論文調査委員 (主 査)  
教授 桜田 一郎 教授 岡村 誠三 教授 中島 章夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は3編11章よりなり、主としてアクリルアミドならびにメタクリルアミドの水溶液重合に関する研究をまとめたものである。

第1編は、メタ過ヨウ素酸ナトリウムによるアクリルアミドの重合反応と題し、第1章においては均一水溶液重合における重合速度の触媒ならびにモノマー濃度依存性が詳細に検討せられた。pH は特に調整されなかったが約5.4付近であった。触媒濃度を変更した実験によれば重合速度に対し触媒の最適濃度が存在し、その濃度以上になれば重合速度は低下し、最適濃度以下においては、重合速度は、触媒濃度の0.5乗、モノマー濃度の1.3乗に比例する。これらの実験にもとずき、この重合反応においてはメタ過ヨウ素酸ナトリウムの一価のアニオンとアクリルアミド分子がまずコンプレックスを形成し、その分解により生成した一次ラジカルが重合反応を開始し、正常なポリマーラジカル相互の2分子反応により重合反応が停止するとの結論が得られた。

第2章においては、メタ過ヨウ素酸ナトリウムによるアクリルアミドの重合反応について、重合速度、重合度、メタ過ヨウ素酸ナトリウムの見かけの分解速度定数などの pH 依存性が詳細に検討され、メタ過ヨウ素酸ナトリウムの電離平衡計算曲線を参照し、前章で指摘されたコンプレックスの生成、分解に関連し、合理的な定性的結論に到達した。また、この重合系では、連鎖移動反応が役割を演じ、特にアルカリ性側では、重合経過にともなう重合度の上昇が著しく、ポリマーへの連鎖移動が起っているものと考えられる。

第3章においては、前章までに得られた結果をもとにして、水溶液重合の動力学式がくみ立てられ、これらの式による計算結果は、ほぼ実験結果に適合することが示された。

第4章においては、メタ過ヨウ素酸ナトリウムによるアクリルアミドの酸性水溶液中 (pH 2.1) の重合が行なわれた。開始反応は、第1章の pH 5.4 の場合と同形式であるが、停止反応は異なり、主として未解離の過ヨウ素酸による一次停止によるものと思われる。

第5章においては、アルカリ性水溶液中の重合が行なわれた。この重合反応は第1章のそれと、ほぼ同一形式であり、コンプレクスの生成とその分解に関するイオン種は、メタ過ヨウ素酸ナトリウムの1価アニオンであり、2価アニオンの関与は、実際上無視できると考えられる。

第6章では、最適濃度以上の高濃度のメタ過ヨウ素酸ナトリウムの存在下における重合反応が検討された。このような条件下では、メタ過ヨウ素酸ナトリウムは、重合の停止、連鎖移動に対し作用するのみでなく、重合の開始反応に対し抑制作用を及ぼすものと思われる。

第7章においては、前章までに行なわれたメタ過ヨウ素酸ナトリウムを開始剤に用いるアクリルアミドの水溶液重合との比較のために、過酸化水素、過硫酸カリウムなどを開始剤に用いた実験が行なわれた。同一の開始剤を用いた場合には、重合速度と、開始剤の分解速度定数の pH の依存性は互いに類似した傾向にあったが、開始剤が異なると、これらの速度の pH の依存性は異なる様相を示した。また、開始剤として過酸化水素を用いた場合には、pH の大小に関係なく、重合経過にともなう、重合度の上昇が認められたが、過硫酸カリウムの場合には pH の値の高低によらず、重合経過中重合度は一定であった。

第2編は、メタ過ヨウ素酸ナトリウムによるメタクリルアミドの重合反応をとり扱ったものであり、第1章においては、実験結果ならびに考察が述べられている。すなわち、重合速度の濃度依存性、pH 依存性などの検討から、メタ過ヨウ素酸ナトリウムのイオン種と、メタクリルアミドよりなるコンプレクスが重合の開始反応に関与するラジカル重合であること、メタ過ヨウ素酸ナトリウムの2価のアニオンとメタクリルアミド分子が容易にコンプレクスを形成することなどが認められたが、重合開始に活性であるコンプレクスに関与するイオン種については、まだ問題が残されていると思われる。

第2章においては、前章で問題になった重合開始に活性であるコンプレクスと不活性コンプレクスの判別が2種のコンプレクスの平衡反応を仮定した場合を中心として、動力学的に試みられたが、得られた重合速度式などからは、その判別が困難であったことが述べられている。

第3編は、ポリアクリルアミドの熱処理に関する研究を記したものであり、第1章においては、その際に起るイミド化反応が検討されている。イミド化の最高反応率などから考えて、イミド化反応は主として分子内反応として起こっていること、ポリアクリルアミドの化学構造はほとんど1, 3結合であることなどが推論された。

第2章においては、イミド化反応の進行に伴うポリアクリルアミドの水に対する溶解性、膨潤性、比重の変化などが検討せられた。

## 論文審査の結果の要旨

ビニル化合物のラジカル連鎖重合反応機構に関する知見を深めるためには、個々の重合系について、その素反応を精密に検討することが有意義であるとの見解のもとに、著者は従来ほとんど研究されていないメタ過ヨウ素酸ナトリウムを開始剤とするアクリルアミドの均一系水溶液重合について詳細に実験を行なった。

まず第一に興味のあるのは、メタ過ヨウ素酸ナトリウムの1価のアニオンとアクリルアミド分子よりコンプレクスが形成され、そのコンプレクスの分解により生成するラジカルにより重合反応が開始されると

の結論に達し、その形成、分解過程などについても詳細な吟味が行なわれたことである。また、重合反応の、系の pH 依存性の検討から、開始反応の本質は、pH に無関係であるが、停止反応、移動反応などは pH に依存し、たとえば、pH 5.4 以上では、停止反応は主として、ポリマーラジカル相互の 2 分子停止によって起こるが、より酸性側では、ポリマーラジカルと未解離の過ヨウ素酸分子との反応によって起こる。また移動反応に関しては、アルカリ性側において、ポリマー分子への連鎖移動が顕著になり、重合の進行にともない平均重合度は上昇する。

pH 5.4 付近の重合系においては、重合速度に関しメタ過ヨウ素酸ナトリウムに最適濃度が存在するが、最適濃度以上においては、メタ過ヨウ素酸ナトリウムは、重合の停止、連鎖移動に対し作用するのみでなく、開始反応に対し抑制作用を及ぼすと考えられる。

メタ過ヨウ素酸ナトリウムの代りに、過酸化水素、過硫酸カリウムなどを開始剤に用いると、重合反応の pH 依存性の様相は全く変化してくる。

アクリルアミドの代りに、構造の近似したメタクリルアミドを用い、メタ過ヨウ素酸ナトリウムによる水溶液重合が行なわれたが、 $\alpha$  位の水素がメチル基で置換されただけで、コンプレックスの形成内容、重合反応の外観などは大いに変化した。

さらに、ポリアクリルアミドの熱処理によるイミド化反応の研究も、興味ある内容をもっている。

これを要するに、本論文は、工業的に重要でありながら研究されることの少なかったアクリルアミドの均一系水溶液重合に関し、特別の開始剤を用い純学術的立場から詳細に研究を行ない、所期の成果に到達した経過をまとめたものであり、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。